

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. September 2003 (04.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/072667 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/04,
C08G 18/38, 18/08, 18/46, 18/12, 18/50, 18/28, C09D
5/16, 5/34, C09K 3/10, C08G 18/10, 65/20, 65/22, 65/18,
18/63, 18/62, C08F 283/00, C08G 18/66

(DE). MAIER, Alois [DE/DE]; Maderlechnerstrasse 7,
84549 Engelsberg (DE). WOLFERTSTETTER, Franz
[DE/DE]; Polsing 2, 83349 Palling (DE). HILLER,
Wolfgang [DE/DE]; Stöcklestrasse 20, 72070 Tübingen
(DE). STADLER, Rupert [DE/DE]; Schachenweg 24,
87719 Mindelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01971

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2003 (26.02.2003)

(74) Anwälte: WEICKMANN & WEICKMANN usw.; Post-
fach 860 820, 81635 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 567.6 27. Februar 2002 (27.02.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): DEGUSSA CONSTRUCTION CHEMICALS
GMBH [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Str. 32, 83308 Trost-
berg (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STEIDL, Norbert
[DE/DE]; Am Laberinger Feld 9, 83361 Kienberg

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS FLUOROMODIFIED POLYURETHANE SYSTEM FOR ANTI-GRAFFITI AND ANTI-SOILING COAT-
INGS

(54) Bezeichnung: WÄSSERIGES FLUORMODIFIZIERTES POLYURETHANSYSTEM FÜR ANTI-GRAFFITI- UND ANTI-
SOILING-BESCHICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous fluoromodified polyurethane system for single- or two-component anti-graffiti and anti-soiling coatings, obtainable by (a) producing a binder component based on an aqueous solution or dispersion of optionally hydroxy- and/or aminofunctional oligo- or polyurethanes having fluorinated side-chains, and optionally, (b) reacting the binder component with a cross-linking component. It was surprisingly found that the hydrophobizing effect caused by the fluorinated side-chains contained in the oligo- or polyurethane polymer does not lead to an increase in the anionic hydrophilization with salt groups and that the hardened films have very low surface energies already at very low fluorine contents. The aqueous highly cross-linked anti-graffiti and anti-soiling polyurethane coating systems according to the invention are suitable individually or in combination for producing systems of (α) soil-repellent anti-graffiti coatings on plastic, wood or metal, (β) soil-repellent coatings of rotors for wind energy plants and (γ) soil-repellent floor coverings for internal and external areas.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für ein- oder zweikomponentige Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen beschrieben, welches erhältlich ist durch (a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von gegebenenfalls hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten sowie gegebenenfalls, (b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente mit einer Vernetzer-Komponente. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die durch die im Oligo- oder Polyurethan-Polymer enthaltenen fluorierten Seitengruppen bewirkte Hydrophobierung der Bindemittel-Komponente nicht zu einer Erhöhung der anionischen Hydrophilierung mit Salzgruppen führt und dass die ausgehärteten Filme bereits mit sehr geringen Fluorgehalten sehr niedrige Oberflächenenergien aufweisen. Die erfindungsgemäss vorgeschlagenen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssysteme eignen sich einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von (α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff, Holz oder Metall, (β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für Windkraftanlagen sowie, (γ) schmutzabweisenden Bodenbeläge im Innen- und Aussenbereich.

WO 03/072667 A1

Wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen

5

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wässriges fluormodifiziertes ein- oder zweikomponentiges Polyurethan-System für Antigraffiti- und Antisoiling-Beschichtungen basierend auf einer wässrigen Lösung oder
10 Dispersion von gegebenenfalls hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten als Bindemittel-Komponente und gegebenenfalls wasseremulgierbaren Polyisocyanaten als Vernetzer-Komponente sowie dessen Verwendung.

15 Die meisten polymeren high-performance Beschichtungsmaterialien haben zwar sehr gute mechanische Eigenschaften, besitzen jedoch hohe Oberflächenenergien. Durch eine gezielte chemische Modifikation dieser Systeme mit fluorierten Building-Blocks ist es möglich, die spezifischen Oberflächeneigenschaften fluorierter Materialien mit den individuellen
20 Eigenschaften der Basis-Polymere bzw. -Copolymere zu verbinden. Vorteilhaft erweist sich hierbei, dass oft nur geringe Mengen der teuren Fluorverbindungen benötigt werden, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erzielen.

25 Die zunehmende Nachfrage nach schmutzabweisenden, witterungsbeständigen Beschichtungen führte in letzter Zeit zur Entwicklung neuer Fluorpolymere für Beschichtungssysteme, welche die Nachteile herkömmlicher Fluorpolymere nicht mehr aufweisen. Diese neue Generation von fluorkohlenstoffbasierenden Polymeren für
30 Beschichtungssysteme sind in gängigen organischen Lösemitteln löslich, können auch bei Normaltemperatur ausgehärtet werden und zeigen eine verbesserte Verträglichkeit mit kommerziellen Härtern.

- 2 -

In der Beschichtungstechnologie wurde in den letzten Jahren ökologischen Aspekten, auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender Emissionsrichtlinien, zunehmende Bedeutung beigemessen. Besonders vordringlich ist dabei die Reduzierung der in Beschichtungssystemen verwendeten Mengen an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds).

Die Bindemittel-Klasse der wässrigen bzw. wasserbasierenden Polyurethane als Alternative zu herkömmlichen lösemittelbasierenden Polyurethan-Systemen ist seit über 40 Jahren bekannt. Das Eigenschaftsprofil der wässrigen Polyurethane wurde in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich verbessert, was durch eine Vielzahl von Patentschriften und Veröffentlichungen zu diesem Themenkreis eindrucksvoll belegt wird. Zur Chemie und Technologie der wasserbasierenden Polyurethane sei auf D. Dieterich, K. Uhlig in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 2001 Electronic Release*. Wiley-VCH; D. Dieterich in *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*. Bd. E20, H. Bartl, J. Fálbe (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, S. 1641ff.; D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.* 9 (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, *Journal of Coated Fabrics* 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, *Surf. Coat.* 3 (Waterborne Coat.) (1990), 17998 verwiesen.

Wässrige, colösemittelarme bzw. extrem VOC-reduzierte Zweikomponentige-Polyurethan-Systeme, die aufgrund ihres hohen Eigenschaftsniveaus in Beschichtungssystemen von großer Bedeutung sind, stellen inzwischen in Verbindung mit wasseremulgierbaren Polyisocyanat-Härtersystemen zur chemischen Nachvernetzung eine Alternative zu den entsprechenden lösemittelhaltigen Systemen dar.

Wasserbasierende Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen, basierend auf perfluoralkylgruppenhaltigen Monomeren, sind schon seit längerem bekannt. Sie dienen zur Hydro- und Oleophobierung, vor allem von Textilien

bzw. Teppichen auch in Verbindung mit weiteren Textilhilfsmitteln, vorausgesetzt die Perfluoralkylgruppen sind linear und enthalten mindestens 6 Kohlenstoff-Atome.

5 Zur Herstellung dieser Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen via Emulsionspolymerisation werden unterschiedliche Emulgatorsysteme verwendet und man erhält je nach Art des verwendeten Emulgatorsystems anionisch oder kationisch stabilisierte Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen mit unterschiedlichen anwendungstechnischen Eigenschaften.

10 Wässrige Dispersionen von Perfluoralkyl-Gruppen enthaltenden Propfcopolymerisaten und ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel sind aus der Patentliteratur bereits seit einiger Zeit bekannt.

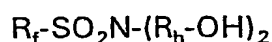
15 EP 0 452 774 A1 und DE 34 07 362 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten und/oder Pfropfcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und nicht-fluormodifizierten ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei als Pfropfgrundlage wässrige
20 emulgatorfreie Polyurethan-Dispersionen verwendet wurden.

In DE 36 07 773 C2 werden Perfluoralkylliganden enthaltende Polyurethane beschrieben, die in Form einer wässrigen Dispersion, jedoch unter
25 Verwendung externer Emulgatoren, oder in Form einer Lösung in einem organischen Lösemittel(gemisch) ausschließlich zur Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder verwendet werden.

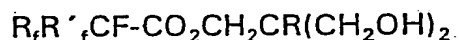
Perfluoralkyl-Gruppen enthaltende Polyurethane zur Oleophob- und
30 Hydrophob-Ausrüstung von Textilien sind auch in den Patenten DE 14 68 295 A1, DE 17 94 356 A1, DE 33 19 368 A1, EP 0 103 752 A1, US 3,398,182 B1, US 3,484,281 B1 und US 3,896,251 B1 beschrieben.

Diese Verbindungen erfordern allerdings für die Anwendung große Mengen und zeigen eine ungenügende Haftung auf dem Substrat.

WO 99/26992 A1 beschreibt wässrige fluor- und/oder silikonmodifizierte Polyurethan-Systeme mit geringen Oberflächenenergien, die zu wasser- und lösemittelstabilen harten Polyurethan-Filmen mit anti-fouling Eigenschaften aushärten. Die Patentansprüche umfassen hier die folgende beiden Perfluoralkylkomponenten:



(mit R_f = Perfluoralkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen und R_h = Alkyl- Gruppe mit 1-20 C-Atomen) und



(mit R_f = C_4 - C_6 -Fluoralkyl, R'_f = C_1 - C_3 -Fluoralkyl und R = C_1 - C_2 -Alkyl)

In Wasser dispergierbare Sulfo-Polyurethan- oder Sulfo-Polyharnstoff-Zusammensetzungen mit niedriger Oberflächenenergie, speziell für tinteaufnehmende Beschichtungen, werden in EP 0 717 057 B1 beschrieben, wobei die hydrophoben Segmente aus Polysiloxan-Segmenten oder einer gesättigten fluoraliphatischen Gruppe mit 6-12 Kohlenstoff-Atomen bestehen, von denen wenigstens 4 vollständig fluoriert sind.

Wässrige Dispersionen von wasserdispergierbaren Polyurethanen mit Perfluoralkyl-Seitenketten ohne die Verwendung externer Emulgatoren sind in EP 0 339 862 A1 beschrieben. Als isocyanat-reaktive Komponente wird hier ein fluoriertes Polyol verwendet, das durch freie radikalische Addition eines Polytetramethylenglykols an ein fluoriertes Olefin (siehe EP 0 260 846 B1) erhalten worden ist. Die erhaltenen Polyurethan-Dispersionen

besitzen aber durchweg Festkörpergehalte von unter 30 Gew.-% und benötigen zudem erhebliche Mengen an hydrophiler Komponente. Die Oberflächenenergien der getrockneten Filme betragen immer noch >30 dyne cm^{-1} .

5

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein System für Antigraffiti- und Antisoiling-Beschichtungen mit verbesserten Material- und Applikationseigenschaften unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte zu entwickeln.

10

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines wässrigen schmutzabweisenden Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethan-Systems mit fluorierten Seitenketten. Das System enthält eine Bindemittel-Komponente und gegebenenfalls eine Vernetzer-Komponente. Das

15

erfindungsgemäße System ist erhältlich durch

(a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen, wobei man

20

(a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten Polyolkomponente (A)(i) mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, 10 bis 50 Gewichtsteile einer hochmolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(iii) mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis

25

30

499 Dalton mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder

mehr aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C), bestehend aus einem inerten organischen Lösemittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

5

(a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe (a₁) mit 1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol- oder Polyamin-Komponente (A)(iv) mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure- Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer mittleren Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(v) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

10

15

20

25

(a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan Prepolymers aus Stufe (a₂) vollständig oder teilweise mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) mit drei oder mehr gegenüber Isocyanat-Gruppenreaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert,

30

(a₄) das multifunktionelle Polyurethan- Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der

- 7 -

Säure-Gruppen mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt und anschließend

(a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₄)
5 in 40 bis 120 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50
Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann,
dispergiert und

(a₆) das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder
10 -Polymer aus Stufe (a₅) noch mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer
Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehr gegenüber
Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären
Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton
umsetzt

15 sowie gegebenenfalls

(b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus den
Stufen (a₄), (a₅) oder (a₆) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer
20 Vernetzer-Komponente (H), wobei als Vernetzer-Komponente (H)
wasserdispersierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder
cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-
Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines
organischen Lösemittels enthalten können.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die durch die im Oligo- oder
Polyurethan-Polymer enthaltenen fluorierten Seitengruppen bewirkte
Hydrophobierung der Bindemittel-Komponente nicht zu einer Erhöhung der
anionischen Hydrophilierung mit Salzgruppen führt (30-45 meq/100g
30 Festharz) und dass die ausgehärteten Filme bereits mit sehr geringen
Fluorgehalten (0,5 bis 5 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.-%
bezogen auf das Festharz) sehr niedrige Oberflächenenergien aufweisen.

In der Zweikomponenten-Anwendung lässt sich auch die Vernetzer-Komponente, insbesondere Polyisocyanate ohne permanente hydrophile Modifizierung, sehr leicht durch einfache Emulgiertechniken, beispielsweise durch Verwendung eines mechanischen Rührwerkes oder durch einfaches Mischen der beiden Komponenten per Hand, in die fluormodifizierte Bindemittel-Komponente einarbeiten, wodurch eine feine homogene Verteilung der Polyisocyanat-Tröpfchen in der Bindemittel-Komponente gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße wässrige fluormodifizierte Polyurethan-System für Anti-Graffiti und Anti-Soiling-Beschichtungen ist definiert durch ein mehrstufiges Herstellungsverfahren. In der Reaktionsstufe (a) wird zunächst eine lösemittelarme oder -freie Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von gegebenenfalls hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten hergestellt, die dann gegebenenfalls in der Reaktionsstufe (b) mit einer Vernetzer-Komponente auf Basis wasserdispersierbarer Polyisocyanate weiter zu einem wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem umgesetzt wird.

Die Herstellung der Bindemittel-Komponente erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Prepolymer Mixing Process, dem sogenannten High Solids Process (HSP Technology). Hohe Scherkräfte sind dabei nicht erforderlich, so dass z.B. schnelllaufende Rührer, Dissolver oder Rotor/Stator-Mischer verwendet werden können.

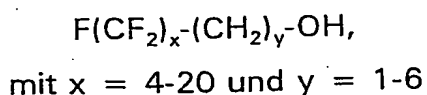
Zur Durchführung dieses Verfahrens werden unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe (a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten Polyolkomponente (A)(i), 10 bis 50 Gewichtsteile einer hochmolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) sowie gegebenenfalls 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (iii) mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-

Komponente (B) unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C), gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, teilweise oder vollständig zur Reaktion gebracht, wobei die Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A)(i), (A)(ii) und (A)(iii) teilweise oder
5 vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B) umgesetzt werden.

Die Herstellung des Polyurethan-Preaddukts gemäss Reaktionsstufe (a₁) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass zunächst die Komponente (B)
10 innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten der Komponente (A)(i), gegebenenfalls gelöst in der Komponente (C) zugesetzt wird und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden ein Gemisch aus den Komponenten, (A)(ii), (A)(iii) und
gegebenenfalls (C) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu das
15 Gemisch aus den Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii) und gegebenenfalls (C) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B) zugesetzt bzw. zudosiert wird. Zur Verringerung der Viskosität kann in der Reaktionsstufe (a₁) eine Lösemittel-Komponente (C) in geringen Mengen eingesetzt werden.

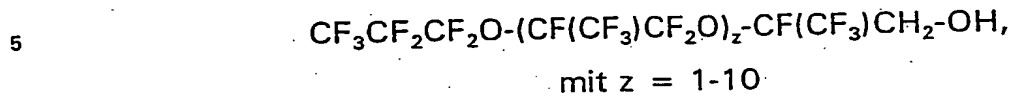
20 Die fluormodifizierte Polyolkomponente (A)(i) enthält zwei oder mehr gegenüber Isocyanaten reaktive Hydroxyl-Gruppen und weist eine mittlere Molekularmasse vom 500-2000 Dalton (Zahlenmittel) auf. Sie besteht vorzugsweise aus dem Umsetzungsprodukt bzw. Makromonomer von
25 monofunktionellen Fluoralkoholen, aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten, und einem Dialkanolamin, insbesondere Diethanolamin. Als Fluoralkohole können Perfluoralkylalkohole mit terminalen Methylengruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel

30



- 10 -

sowie handelsübliche Gemische von diesen (z.B. Zonyl® BA, Du Pont de Nemours) oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



(z.B. Krytox®, Du Pont de Nemours) oder aber Gemische aus beiden eingesetzt werden.

10

Der Fluoralkohol wird zunächst bei einer Temperatur zwischen 0 und 30 °C unter Zusatz eines Katalysators sowie eines geeigneten Lösemittels zum entsprechenden Diisocyanat innerhalb eines Zeitraumes von 30-60 Minuten zugetropft und in der Weise zur Reaktion gebracht, dass nur eine

15 Isocyanat-Gruppe umgesetzt wird. In einem weiteren Schritt wird das entstandene Preaddukt innerhalb von einigen Minuten unter Kühlung in Diethanolamin eingetropft.

20

Geeignete Lösemittel sind z.B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Tetrahydrofuran.

25

Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind beispielsweise Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo

[5,4,0]-7-undecen (DBU).

30

Die Polyol-Komponente (A)(ii) besteht aus einem hochmolekularen Polyol mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl- Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 6000 Dalton. Als geeignete polymere Polyole können Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate,

α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpoly- dimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Makromonomere, hydroxyfunktionelle Telechele, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze oder geeignete Gemische daraus eingesetzt werden.

5

Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polypropylenglykole, Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane, hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder $(AB)_n$ -Struktur, wobei A ein
10 Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid repräsentiert, hydrophob modifizierte Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit $A_1A_2A_3$ - oder $(A_1A_2)_n$ -Struktur, wobei A jeweils Polymer-Segmente mit hydrophobierenden Eigenschaften repräsentiert,
15 hydrophob modifizierte statistische Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen statistischen Copolymeren aus mindestens einem hydrophoben Alkylenoxid und Propylenoxid.

20

Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder $(AB)_n$ -Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid darstellt, mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt.

25

Geeignete aliphatische oder aromatische Polyester sind beispielsweise Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol und/oder 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol und/oder 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw.
30 Neopentylglykol und/oder 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und/oder 1,2-Benzoldicarbonsäure bzw. Phthalsäure und/oder 1,3-Benzoldicarbon-

- 12 -

säure bzw. Isophthalsäure und/oder 1,4-Benzoldicarbonsäure bzw. Terephthalsäure und/oder 5-Sulfoisophthalsäure-Natrium bzw. deren Ester sowie Umsetzungsprodukte aus Epoxiden und Fettsäuren. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt.

Polycaprolactone auf Basis von (ϵ -Caprolacton (CAPA-Typen, Fa. Solvay Interlox Ltd.), Polycarbonate auf Basis von Dialkylcarbonaten und Glykolen (Desmophen 2020, Fa. Bayer AG) und Kombinationen (Desmophen C 200, Fa. Bayer AG) daraus gehören ebenfalls zur Gruppe der Polyester. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt.

Als α,ω -Polymethacrylatdiole (TEGO[®] Diol BD 1000, TEGO[®] Diol MD 1000 N, TEGO[®] Diol MD 1000 X, Fa. Tego Chemie Service GmbH) mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton und α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane werden bevorzugt lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 3000 Dalton eingesetzt.

Die Komponente (A)(iii) besteht aus einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 50 bis 499 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw.

Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit oder Gemische davon eingesetzt werden. Bevorzugt wird 1,4-Butandiol eingesetzt.

- 5 Die Polyisocyanat-Komponente (B) besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete
- 10 aliphatische Polyisocyanate können beispielsweise 1,6-Diisocyanato-hexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclo-hexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate
- 15 eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanattoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und gegebenenfalls dessen höhere Homologe (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind
- 20 auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanato-methyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-,
- 25 Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von
- 30 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu

- 14 -

bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt.

5 Das NCO/OH-Equivalentverhältnis der Komponenten (A) und (B) wird auf einen Wert von 1,2 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25 eingestellt.

Vorzugsweise werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere Molekularmassen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten.
10 Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen. Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten.

15

Die Lösemittel-Komponente (C) besteht aus einem inerten organischen Lösemittel. Als geeignete organische Lösemittel können beispielsweise niedrigsiedende Lösemittel, wie Aceton und Methylethylketon, oder
hochsiedende Lösemittel, wie N-Methylpyrrolidon und
20 Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]), eingesetzt werden. Nach der Herstellung können die niedrigsiedenden organischen Lösemittel gegebenenfalls durch Redestillation wieder entfernt werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyurethan-Dispersion weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln.

25

In der nachfolgenden Reaktionsstufe (a₂) wird das teilweise oder vollständig abreagierte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe (a₁) mit 1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iv) und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer
30 polymeren Diolkomponente (A)(v), gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, zum entsprechenden Polyurethan-Prepolymer zur Reaktion gebracht.

Die Herstellung des Polyurethan-Prepolymers gemäss Reaktionsstufe (a₂) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass die feingemahlene Polyol-Komponente (A)(iv) mit einer mittleren Teilchengröße < 150 µm und die polymere Diolkomponente (A)(v) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) zugesetzt bzw. zudosiert werden. Das in Reaktionsstufe (a₂) eingesetzte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe (a₁) kann bei entsprechender Prozessführung bzw. unvollständiger Umsetzung neben Isocyanat-Gruppen und/oder Polyisocyanat-Monomeren gegebenenfalls auch noch freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen.

Die Komponente (A)(iv) besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol oder Polyamin mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carbonsäure und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen und einer mittleren Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton (Zahlenmittel). Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können beispielsweise Hydroxypivalinsäure (Handelsname HPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylol-propionsäure (Handelsname Bis-MPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylol-buttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure, [Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-3-aminopropansulfonsäure (TAPS, Fa. Raschig GmbH), Verbindungen auf Basis von 1,3-Propansulfon (Fa. Raschig GmbH) und/oder 3-Mercaptopropansulfonsäure, Natrium-Salz (Handelsname MPS, Fa. Raschig GmbH) oder Gemische davon eingesetzt werden. Diese Verbindungen können gegebenenfalls auch Amino-Gruppen anstelle von

- 16 -

Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren und/oder Bishydroxysulfonsäuren bzw. deren Alkalisalze mit einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton eingesetzt und insbesondere 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Trimet Technical Products, Inc.).

Die Komponente (A)(v) besteht aus 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Polyol-Komponente mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen, wie z.B. Polyethylenoxid-Segmente, mit einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton (Zahlenmittel). Bevorzugt werden Umsetzungsprodukte aus Poly(ethylenoxid[-co/block/ran-propylenoxid])-monoalkylethern, einem Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt.

Die Durchführung der Reaktionsstufen (a_1) und (a_2) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Der Reaktionsansatz wird in den Reaktionsstufen (a_1) und (a_2) unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes vorzugsweise bei 60 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C, unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktions-Parameter, wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur, maßgebend beeinflusst.

Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) in den Reaktionsstufen (a_1) und/oder (a_2) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B). Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind beispielsweise

Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

5 Das anionisch modifizierbare Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe (a₂) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe (a₃) vollständig oder teilweise mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) zur Reaktion gebracht, unter Bedingungen, bei denen jeweils nur eine reaktive Gruppe oder Komponente (D) mit einer
10 Isocyanat-Gruppe des Polyurethan-Preaddukts abreagiert. Die Reaktions-Stufe (a₃) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C durchgeführt.

Die Kettenstopper-Komponente (D) besteht vorzugsweise aus einem oder
15 mehreren Polyolen, Polyaminen und/oder Polyaminoalkoholen mit drei oder mehr gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton (Zahlenmittel), von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert. Als geeignete Kettenstopper-
20 Komponente (D) können beispielsweise Diethanolamin, Trimethylol-propan, Ditrिमethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythryt, Kohlenhydrate und/oder deren Derivate eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt und insbesondere Diethanolamin, und/oder Trimethylolpropan.

25 Die Kettenstopper-Komponente (D) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Kettenstoppungsgrad, bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers, aus den Komponenten (A) und (B) bei 0 bis 100 Equivalent-%, liegt.

30 Das funktionalisierte und anionisch modifizierbare Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe (a₃), das zwei oder mehrere reaktive

- 18 -

Gruppen pro Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist, wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe (a_4) mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-
5 Gruppen zur Reaktion gebracht (direkte Neutralisation). Die Reaktions-Stufe (a_4) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C, insbesondere bei ca. 50 °C, durchgeführt.

Die Neutralisations-Komponente (E) besteht aus einer oder mehreren Basen,
10 die zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen dienen. Sofern die Komponente (A)(iv) bereits in Form ihrer Salze vorliegt, kann auf die Neutralisations-Komponente (E) verzichtet werden. Als geeignete Basen können beispielsweise tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin,
15 N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

20 Die Neutralisations-Komponente (E) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B) und (D) bei 60 bis 100
25 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 95 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen.

30 Das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder Polymer aus Reaktionsstufe (a_4) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe

(a₅) in 40 bis 120 Gew.-Teilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gew.-Teile einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann (*in-situ* Formulierung), dispergiert. Die Reaktions-Stufe (a₅) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C, insbesondere bei ca. 40 °C, durchgeführt.

5 Bei Bedarf kann das Wasser, welches noch die Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann, auch in das multifunktionelle und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer dispergiert werden.

10 Die Reaktionsstufen (a₄) und (a₅) können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird (indirekte Neutralisation). Bei Bedarf kann auch eine Kombination aus direkter und indirekter Neutralisation angewendet werden.

15 Bei der Dispergierung wird das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine wässrige Lösung oder Dispersion von gegebenenfalls hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen aus. Das anionisch modifizierte Polyurethan- Oligomer oder -Polymer bildet dabei entweder Micellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen und im Inneren
20 reaktive Isocyanat-Gruppen aufweisen, oder liegt gelöst in der wässrigen Phase vor. Alle kationischen Gegen-Ionen zu den anionischen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, dass neben dispergierten Komponenten mit micellarer Struktur auch solvatisierte und/oder
25 suspendierte Komponenten enthalten sein können.

Der Härtegrad des verwendeten Wassers ist für das Verfahren unerheblich, die Verwendung von destilliertem oder entsalztem Wasser ist daher nicht erforderlich. Hohe Härtegrade bewirken eine weitere Verringerung der
30 Wasseraufnahme der wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystems, ohne deren Material-Eigenschaften negativ zu beeinflussen.

Die Formulierungs-Komponente (F) besteht aus Entschäumern, Entlüftern, Gleit- und Verlaufadditiven, strahlenhärtende Additiven, Dispergieradditiven, Substratnetzadditiven, Hydrophobierungsmitteln, Rheologieadditiven, wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmitteln, Mattierungsmitteln, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakteriziden, Fungiziden, weiteren Polymeren und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln oder geeignete Kombination daraus. Die einzelnen Formulierungs-Bestandteile sind dabei als inert zu betrachten.

Das gegebenenfalls nur teilweise kettengestoppte funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe (a_5) wird in der anschließenden Reaktionsstufe (a_6) mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsstufe (a_6) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C, insbesondere bei ca. 40 °C, durchgeführt.

Die Reaktionsstufen (a_5) und (a_6) können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) besteht aus einem Polyamin mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen und einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton (Zahlenmittel). Als geeignete Polyamine können beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS®) und Ethylendiamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylendiamin, Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylendiamin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine verwendet werden. Bevorzugt

werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere Ethylendiamin eingesetzt.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) wird in einer solchen Menge
5 zugegeben, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien
Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den
Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 95 Equivalent-% liegt. Die
Kettenverlängerungs-Komponente (G) kann in vorab entnommenen Anteilen
des Wassers im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:10 verdünnt werden, um die
10 zusätzliche Exothermie durch die Hydratisierung der Amine
zurückzudrängen.

Die (partielle) Kettenverlängerung führt zur Erhöhung der Molekularmasse
des Polyurethan-Oligomers bzw. -Polymers. Die Kettenverlängerungs-
15 Komponente (E) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich
rascher als Wasser. Im Anschluss an die Reaktions-Stufe (a_6) werden
eventuell noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig
kettenverlängert.

20 Der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend
aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) wird auf 35 bis 60
Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge
der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten
(A) bis (E) und (G), eingestellt.

25 Die mittlere Partikelgröße der Micellen der wässrigen Bindemittel-
Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) beträgt
vorzugsweise 10 bis 300 nm.

30 Die mittlere Molekularmasse des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers
bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) beträgt
vorzugsweise 2000 bis 20 000 Dalton (Zahlenmittel).

Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) wird vorzugsweise auf 10 bis 45 meq·(100 g)⁻¹, besonders bevorzugt auf 15 bis 30 meq·(100 g)⁻¹ eingestellt.

5

Die Bindemittel-Komponente liegt in Form einer Dispersion oder molekulardispersen Lösung von gegebenenfalls hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen vor, die mit Wasser verdünnbar sind und in einem pH-Bereich von 6 bis 9 liegen. Sie können
10 gegebenenfalls noch weitere wasserverdünnbare organische Polyhydroxyverbindungen, wie wasserlösliche Alkohole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,3-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit oder Zucker, enthalten, wodurch die lacktechnischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung
15 entsprechend modifiziert werden können.

20

Die Stabilisierung dieser Dispersionen oder Lösungen erfolgt durch die Anwesenheit von ionisch hydrophilen Gruppen, wie z.B. Carboxylat-, Sulfonat- oder anderen hydrophilen Gruppen, die durch vollständige oder
20 teilweise Neutralisation der entsprechenden Säure-Gruppen erhalten werden.

25

Die Bindemittel-Komponente aus Reaktionsstufe (a₅) oder (a₆) wird gegebenenfalls schließlich in der Reaktionsstufe (b) mit der gegebenenfalls
25 hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) vorzugsweise im Verhältnis 3:1 bis 5:1 (bezogen auf das jeweilige Gewicht) zur Reaktion gebracht, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und man nach der Applikation ein hochvernetztes Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-
30 Beschichtungssystem erhält. Die Reaktionsstufe (b) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, insbesondere bei ca. 20 °C, durchgeführt.

- 23 -

Die Vernetzer-Komponente (H) besteht aus wasserdispersiblen Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Geeignet sind insbesondere die in Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) oder Kombinationen daraus. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch hydrophil modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von "Lackpolyisocyanaten" mit Polyethylenglykol zugänglich sind. Als geeignete Polyisocyanate können beispielsweise handelsübliche HDI-Isocyanurate ohne (Handelsname Rhodocoat WT 2102, Fa. Rhodia AG) oder mit hydrophiler Modifizierung (Handelsname Basonat P LR 8878, Fa. BASF AG, Handelsname Desmodur DA bzw. Bayhydur 3100 der Fa. Bayer AG) eingesetzt werden.

Zur Herstellung des gebrauchsfertigen wässrigen fluormodifizierten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels wird die Vernetzer-Komponente (H) ("Härter", Teil B) kurz vor der Verarbeitung in die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (G) ("Stammlack", Teil A) eingemischt. Um ein problemloses Emulgieren zu erreichen, empfiehlt es sich, die Polyisocyanate mit geringen Mengen organischer Lösemittel, wie z.B. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]), Butyl(di)glykolacetat oder Butylacetat, zu verdünnen. Meistens sind einfache Emulgiertechniken, beispielsweise mit einem mechanischen Rührwerk (Bohrmaschine mit Rührer), ausreichend, um eine homogene

- 24 -

Verteilung der Komponenten zu erreichen. Die Mengen der Bindemittel-Komponente und der Vernetzer-Komponente werden dabei so bemessen, dass das $\text{NCO}/(\text{OH} + \text{NH}_{(2)})$ -Equivalentverhältnis der Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-Komponente und der Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen der Bindemittel-Komponente auf 1,1 bis 1,6 vorzugsweise 1,2 bis 1,4, eingestellt wird.

Es lassen sich auf diese Weise transparente kratzfeste Beschichtungen mit sehr geringen Oberflächenenergien und, bedingt durch eine hohe Vernetzungsdichte, mit hervorragenden Eigenschaften erzielen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit als auch in Bezug auf die Oberflächen- und mechanischen Eigenschaften verbunden mit einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund der fluorierten Seitenketten sowie des vergleichsweise niedrigen Gehalts an hydrophilen Gruppen in der Bindemittel-Komponente zeichnen sich die Beschichtungen auch durch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aus.

Die Applikation des erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssystems erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z.B. Fluten, Gießen, Rakeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

Die Trocknung und Aushärtung der Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Außen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 40 °C, d.h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtung, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 40 bis 100 °C erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtung im Bau- oder im Industrie-Bereich als formulierte oder unformulierte chemikalienstabile und

- 25 -

lichtechte Lack- und/oder Beschichtungssysteme für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen, wie z.B. Beton, Gips, Keramik, Ton, Zement, sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz und Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen oder Leder.

5

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssysteme eignen sich außerdem einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von

- 10 (α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff, Holz oder Metall für z. B. Verkehrsschilder oder Eisenbahnwaggons,
 (β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für Windkraftanlagen,
 (γ) schmutzabweisenden Bodenbeläge im Innen- und Außenbereich.

15

Die Oberflächenenergie eines getrockneten Films, der auf Basis eines erfindungsgemäßen Beschichtungssystems hergestellt wurde, beträgt vorzugsweise weniger als 18,6 mN/m, dem in der Literatur angegebenen Wert für Teflon®.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

Beispiel 1: Fluormodifizierte Diolkomponente (T-Bone)

5 In einem Vierhalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Innenthermometer und Stickstoff-Deckung, wurden 0,1 mol 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) (Desmodur T 80, Bayer AG), gelöst in 28,8 g N-Methylpyrrolidon (NMP), unter Stickstoff-Deckung vorgelegt und auf ca. 15-20 °C abgekühlt. Ein Auskristallisieren von 2,4-Toluylendiisocyanat
10 (TDI) sollte dabei unbedingt vermieden werden. Nach Zugabe von 2 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator wurden unter Kühlung innerhalb von ca. 1 h eine äquimolare Menge Fluoralkohol (z.B. Zonyl® BA, Du Pont de Nemours) langsam zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz 1 h bei gleicher Temperatur nachgerührt bis
15 der gewünschte NCO-Wert erreicht wurde. Das Preaddukt wurde anschließend unter Kühlung zu einer äquimolaren Menge Diethanolamin (DEA), vermischt mit 3,0 g N-Methylpyrrolidon (NMP), langsam zugetropft.

Die Reaktion ist beendet, wenn der NCO-Wert auf Null gesunken ist.

20

Beispiel 2: Hydroxyfunktionelle fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion auf Polycarbonatbasis

In einem Vierhalskolben ausgerüstet, mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung, wurde ein Gemisch aus 12,36 g
25 fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,71 g N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 49,72 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 1,5 h bei 80-90 °C gerührt. Nach
30 Zugabe von 8,40 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 100,00 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH·g⁻¹ (Desmophen® C 200, Fa. Bayer AG) und 26,29 g N-Methylpyrrolidon

- 27 -

(NMP) zum Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff- Deckung bei 80-90 °C ca. 50 min weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 4,24 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

5

Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 233,48 g Wasser, versetzt mit 6,02 g Triethylamin (TEA) (indirekte Neutralisation), dispergiert und anschließend mit 16,57 g N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol (50%ige wässrige Lösung) kettenverlängert.

10

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Charakteristik	milchig-weiße Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%
Ladungsdichte	34,57 meq (100 g) ⁻¹
Fluorgehalt	2,0 Gew.-%

15

20 **Beispiel 3: Wässriges fluormodifiziertes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem auf Basis von Beispiel 2**

Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) mittels eines mechanischen
25 Rührers gemischt wurde (9:1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethanolack mit einem NCO/OH-Equivalentverhältnis von 1,3.

30

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
TEIL A		
Beispiel 2	991,00	Polyurethan-Dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA 413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TEIL B		
Rhodocoat WT 2102	50,00	wasserdispergierbares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	5,56	Lösemittel
Gesamt:	55,56	Härter

Beispiel 4: Hydroxyfunktionelle fluormodifizierte Oligourethan-Dispersion, kettengestoppt mit Trimethylolpropan (TMP)

In einem Vierhalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung, wurde ein Gemisch aus 12,15 g fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,65 g N-Methylpyrrolidon (NMP)), 100,00 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH·g⁻¹ (Desmophen® C 200, Fa. Bayer AG) und 43,55 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 2,0 h bei 80-90 °C gerührt. Nach Zugabe von 4,90 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), gelöst in 11,35 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zum Preaddukt, wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80-90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde

- 29 -

(Theorie: 4,18 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Anschließend wurden 26,30 g Trimethylolpropan gelöst in 25,00 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben und der Ansatz für weitere 4 h bei 80-90 °C gerührt, bis der NCO-Wert auf Null gesunken war. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wurde das Prepolymer mit 3,33 g an Triethylamin (TEA) direkt neutralisiert. Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 240,00 g Wasser dispergiert.

Es wurde eine stabile Oligourethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Charakteristik	semitransluzente Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%
Ladungsdichte	19,57 meq·(100 g) ⁻¹
Fluorgehalt	2,0 Gew.-%

Beispiel 5: Wässriges fluormodifiziertes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem (hochvernetzt) auf Basis von Beispiel 4

Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM[®]) mittels eines mechanischen Rührers gemischt wurde (9:1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethanklarlack mit einem NCO/OH- Äquivalentverhältnis von 1,1.

- 30 -

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
TEIL A		
Beispiel 4	991,00	Oligourethan-Dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA 413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TEIL B		
Rhodocoat WT 2102	202,40	wasserdispergierbares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	22,49	Lösemittel
Gesamt:	224,89	Härter

Beispiel 6: Fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion auf Polyesterbasis

15

In einem Vierhalskolben, ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung, wurde ein Gemisch aus 12,43 g fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,73 g N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 102,16 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutyl- zinn-dilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 1,5 h bei 80-90 °C gerührt. Nach Zugabe von 14,00 g 1,4-Butandiol, 15,00 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 100,00 g eines Polyesterdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von ca. 56,1 mg KOH·g⁻¹ (Bester® 42 H, Fa. Poliolchimica S.p.A.), alles gelöst in 46,27 g N-Methylpyrrolidon (NMP), wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80-90 °C eine weitere Stunde

20

25

- 31 -

gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 3,81 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 341,41 g Wasser, versetzt mit 11,32 g Triethylamin (TEA) (indirekte Neutralisation), dispergiert und anschließend mit 33,12 g Ethylendiamin (16,7%ige wässrige Lösung) kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Charakteristik	semitransluzente Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	38 Gew.-%
Ladungsdichte	43,55 meq·(100 g) ⁻¹
Fluorgehalt	1,5 Gew.-%

Oberflächenenergien von ausgehärteten Filmen der erfindungsgemäßen wässrigen fluormodifizierten Polyurethan-Beschichtungssysteme

Die wässrigen fluormodifizierten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen, gemäß den Beispielen 3, 5 und 6, wurden mittels Aufziehrakel auf Glasplatten aufgezogen (Nassfilmstärke 150 µm) und die Filme anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Nach 7 Tagen wurden sie mit Hilfe der Sessile Drop Methode bestimmt, indem die Kontaktwinkel einer Serie von apolaren Flüssigkeiten (Hexadecan, Dodecan, Decan und Octan) auf den Filmoberflächen gemessen wurden.

Die Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

- 32 -

	Bsp. 3	Bsp. 5	Bsp. 6	Vergleichsdispersion (nicht modifiziert)
Filmtransparenz	klar	klar	klar	klar
Oberflächenenergie eines getrockneten Films [mN/m]	15,8	19,6	21,7	44,3

Ansprüche

1. Wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für ein- oder
zweikomponentige Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen,
erhältlich durch

(a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer
wässrigen Lösung oder Dispersion von gegebenenfalls
hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw.
Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten, wobei man

(a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten
Polyol-Komponente (A)(i) mit zwei oder mehr
gegenüber Isocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen
und einer Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton,
10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen
Polyol-Komponente (A)(ii) mit zwei oder mehr
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen
und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton
sowie 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen
Polyol-Komponente (A)(iii) mit zwei oder mehr
gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-
Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 499
Dalton mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer
Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus
mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat
oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren
aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen,
unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer
Lösemittel-Komponente (C), bestehend aus einem

- 34 -

inerten organischen Lösemittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

5 (a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe (a₁) mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol- oder Polyamin-Komponente (A)(iv) mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure- Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Polyol-Komponente (A)(v) mit zwei oder mehr gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

25 (a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus Stufe (a₂) vollständig oder teilweise mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper- Komponente (D) mit drei oder mehr gegenüber Isocyanat- Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umsetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Prepolymer abreagiert,

- 35 -

(a₄) das multifunktionelle Polyurethan- Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt und anschließend

(a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₄) in 40 bis 120 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gewichtsteile einer Formulierungs- Komponente (F) enthalten kann, dispergiert

(a₆) das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₅) noch mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt

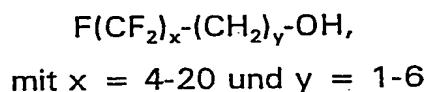
sowie gegebenenfalls

(b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus den Stufen (a₄), (a₅) oder (a₆) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (H), wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat- Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten können.

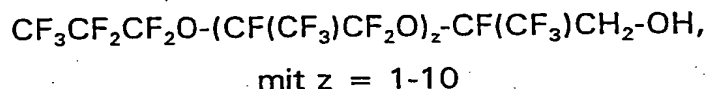
- 36 -

2. Polyurethansystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A(i) Umsetzungsprodukte bzw.
Makromonomere aus monofunktionellen Fluoralkoholen,
aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten und
Diethanolamin eingesetzt werden.

3. Polyurethansystem nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Fluoralkohole Perfluoralkylalkohole mit terminalen
Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen
Formel



oder Hexafluorpropenoxid (HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen
Formel



oder Gemische aus diesen eingesetzt werden.

4. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die hochmolekulare Polyol-Komponente (A)(ii) aus einem
hydrophob modifizierten Polyether- und/oder Polyester- und/oder
Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyol und/oder
 α,ω -Polymethacrylatdiol oder geeigneten Kombinationen daraus
besteht.

5. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente A(ii) lineare bzw. difunktionelle Polyester-
und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyole mit einer
Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt werden.
6. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente (A)(iii) 1,4-Butandiol und/oder 2-Methyl-
1,3-propandiol und/oder Neopentylglykol eingesetzt wird.
7. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass es sich bei der Komponente (A)(iv) um eine
Bishydroxyalkancarbonsäure oder Bishydroxysulfonsäure bzw.
deren Alkalisalze mit einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton
handelt.
8. Polyurethansystem nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Bishydroxyalkancarbonsäure 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-
hydroxypropionsäure bzw. Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.
9. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Komponente (A)(v) Umsetzungsprodukte aus
Poly-(ethylenoxid [-co/block/ran-propylenoxid])-monoalkylethern,
einem Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt werden.

10. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D)
aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine
und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden.
11. Polyurethansystem nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D)
Diethanolamin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Kohlenhydrate
und/oder deren Derivate eingesetzt werden.
12. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Formulierungs-Komponente (F) Entschäumer, Entlüfter,
Gleit- und Verlaufadditive, strahlenhärtende Additive,
Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel,
Rheologieadditive, wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmittel,
Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien,
UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder
Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel
oder geeignete Kombination daraus eingesetzt werden.
13. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass das NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und
(B) einen Wert von 1,2 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25,
aufweist.

14. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare
Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder
aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden,
welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels
enthalten.
15. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktionsstufen (a_1) und (a_2) in Gegenwart von 0,01 bis 1
Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für
Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanate üblichen Katalysators
durchgeführt werden.
16. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Neutralisationskomponente (E) in einer solchen Menge
zugegeben wird, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien
Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-
Oligomers- oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D), (E)
und (G) bei 60 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 95
Equivalent-% liegt.
17. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kettenstopperkomponente (D) in einer solchen Menge
zugegeben wird, dass der Kettenstoppungsgrad bezogen auf die
freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus den
Komponenten (A) und (B) bei 0 bis 100 Equivalent-% liegt.

18. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Kettenverlängerungskomponente (G) in einer solchen
Menge zugesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen
auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder
-Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 95
Equivalent-% liegt.
19. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Festkörpergehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer
bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) auf 35 bis
60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% bezogen auf die
Gesamtmenge der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus
den Komponenten (A) bis (E) und (G) eingestellt wird.
20. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass die mittlere Partikelgröße der Micellen der wässrigen
Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E)
und (G) 10 bis 300 nm beträgt.
21. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyurethan Oligomer oder -Polymer bestehend aus den
Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) eine mittlere Molekularmasse
von 2000 bis 100000 Dalton aufweist.

- 41 -

22. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-
Komponente aus den Komponenten (A) bis (E) oder (A) bis (F) 1:3
5 bis 1:5 beträgt.
23. Verfahren zur Herstellung des wässrigen Polyurethansystems nach
den Ansprüchen 1 bis 22,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass man in der Reaktionsstufe
- (a₁) die Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (B) und (C)
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators zu einem
Polyurethan-Preaddukt zur Reaktion bringt, wobei die
15 Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A)(i), (A)(ii) und (A)(iii)
teilweise oder vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der
Komponente (B) umgesetzt werden,
- (a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Reaktionsstufe (a₁) mit den
20 Komponenten (A)(iv) und (A)(v) zur Reaktion bringt,
- (a₃) gegebenenfalls das anionisch modifizierbare Polyurethan-
Prepolymer aus Reaktionsstufe (a₂) mit der Komponente (D)
zur Reaktion bringt, wobei jeweils nur eine reaktive Gruppe
25 der Komponente (D) mit einer Isocyanat-Gruppe des
Polyurethan- Preaddukts abreagiert,
- (a₄) das funktionalisierte und anionisch modifizierbare
Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe (a₃),
30 das gegebenenfalls zwei oder mehrere reaktive Gruppen pro
Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist,

- 42 -

zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation mit der Komponente (E) zur Reaktion bringt und anschließend

5 (a₅) das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe (a₄) in Wasser, welches gegebenenfalls noch die Komponente (F) enthält, dispergiert,

10 (a₆) gegebenenfalls das nur teilweise kettengestoppte, funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe (a₅) mit der Komponente (G) zur Reaktion bringt und gegebenenfalls

15 (b) die Bindemittel-Komponente aus Reaktionsstufe (a₅) oder Reaktionsstufe (a₆) mit der gegebenenfalls hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) zur Reaktion bringt, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und nach der Applikation ein hochvernetztes Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungssystem erhalten wird.
20

24. Verfahren nach Anspruch 23,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass die Stufen (a₄) und (a₅) so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 24,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass die Stufen (a₅) und (a₆) so zusammengefasst werden, dass die Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Reaktionstufen (a_1) bis (a_3) bei einer Temperatur bei 60 bis 120 °C, vorzugsweise bei 80 bis 100 °C, durchführt.
- 5 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Reaktionstufe (a_4) bei einer Temperatur von 40 bis 65 °C, vorzugsweise bei ca. 50 °C, durchführt.
- 10 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Reaktionsstufen (a_5) und (a_6) bei 30 bis 50 °C, vorzugsweise bei ca. 40 °C, durchführt.
- 15 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Reaktionsstufe (b) bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, vorzugsweise bei ca. 20 °C, durchführt.
- 20 30. Verwendung des unformulierten oder formulierten wässrigen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethansystems nach den Ansprüchen 1 bis 22 im Bau- oder Industrie-Bereich als lichtechte und chemikaliensbeständige Anti-Graffiti und Anti-Soiling-Beschichtungssysteme für die Oberflächen von mineralischen Bauwerkstoffen, wie z.B. Beton, Zement sowie Glas, Holz und Holzwerkstoffe, Papier, Metall und Kunststoff.
- 25
- 30

31. Verwendung nach Anspruch 30,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Polyurethansystem einzeln oder in Kombination zum
Systemaufbau von

5

(α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff,
Holz oder Metall für z.B. Verkehrsschilder oder
Eisenbahnwaggons,

10

(β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für
Windkraftanlagen,

(γ) schmutzabweisenden Bodenbeläge im Innen- und
Außenbereich.

15

eingesetzt wird.

PCT/EP 03/01971					
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D175/04 C08G18/38 C08G18/08 C08G18/46 C08G18/12 C08G18/50 C08G18/28 C09D5/16 C09D5/34 C09K3/10 C08G18/10 C08G65/20 C08G65/22 C08G65/18 C08G18/63					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08G C09K C08F					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
X	WO 02 04538 A (OMNOVA SOLUTIONS INC) 17 January 2002 (2002-01-17) page 4, line 25 -page 6, line 4 abstract; claims 1-92; examples 1-19				1-31
X	EP 1 162 220 A (AUSIMONT SPA) 12 December 2001 (2001-12-12) page 2, line 53 -page 4, line 20 abstract; claims 1-26; examples 1-12				1-31
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30 September 1997 (1997-09-30) & JP 09 118843 A (ASAHI GLASS KOTO & RESIN KK; ASAHI GLASS CO LTD), 6 May 1997 (1997-05-06) abstract				1-31
-/-					
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*G* document member of the same patent family</p> </div> </div>					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
6 May 2003			13/05/2003		
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Glomm, B		

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/62 C08F283/00 C08G18/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 703 194 A (MALIK ASLAM A ET AL) 30 December 1997 (1997-12-30) column 7, line 30 -column 11, line 51 abstract; claims 1-3; examples A-D	1-31
X	EP 0 339 862 A (ICI PLC ;ICI RESINS BV (NL); ICI AMERICA INC (US)) 2 November 1989 (1989-11-02) page 2, line 16 -page 3, line 44 abstract; claims 1-9; examples 1-4	1-31
X	US 4 636 545 A (KOENIG JOACHIM ET AL) 13 January 1987 (1987-01-13) column 2, line 31 -column 5, line 67 abstract; claims 1-6; examples 1-5	1-31

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

G1omm, B

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D175/04 C08G18/38 C08G18/08 C08G18/46 C08G18/12 C08G18/50 C08G18/28 C09D5/16 C09D5/34 C09K3/10 C08G18/10 C08G65/20 C08G65/22 C08G65/18 C08G18/63 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C08G C09K C08F					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02 04538 A (OMNOVA SOLUTIONS INC) 17. Januar 2002 (2002-01-17) Seite 4, Zeile 25 -Seite 6, Zeile 4 Zusammenfassung; Ansprüche 1-92; Beispiele 1-19				1-31
X	EP 1 162 220 A (AUSIMONT SPA) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Seite 2, Zeile 53 -Seite 4, Zeile 20 Zusammenfassung; Ansprüche 1-26; Beispiele 1-12				1-31
--- -/--					
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen					
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
6. Mai 2003			13/05/2003		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Glomm, B		

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G18/62 C08F283/00 C08G18/66

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 09, 30. September 1997 (1997-09-30) & JP 09 118843 A (ASAHI GLASS KOTO & RESIN KK; ASAHI GLASS CO LTD), 6. Mai 1997 (1997-05-06) Zusammenfassung	1-31
X	US 5 703 194 A (MALIK ASLAM A ET AL) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) Spalte 7, Zeile 30 - Spalte 11, Zeile 51 Zusammenfassung; Ansprüche 1-3; Beispiele A-D	1-31

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 339 862 A (ICI PLC ; ICI RESINS BV (NL); ICI AMERICA INC (US)) 2. November 1989 (1989-11-02) Seite 2, Zeile 16 -Seite 3, Zeile 44 Zusammenfassung; Ansprüche 1-9; Beispiele 1-4 -----	1-31
X	US 4 636 545 A (KOENIG JOACHIM ET AL) 13. Januar 1987 (1987-01-13) Spalte 2, Zeile 31 -Spalte 5, Zeile 67 Zusammenfassung; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-5 -----	1-31

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0204538	A	17-01-2002	US	6465565 B1	15-10-2002
			US	2002026006 A1	28-02-2002
			EP	1297047 A2	02-04-2003
			WO	0204538 A2	17-01-2002
EP 1162220	A	12-12-2001	IT	MI20001268 A1	10-12-2001
			EP	1162220 A1	12-12-2001
			JP	2002030294 A	31-01-2002
			US	2002016267 A1	07-02-2002
JP 09118843	A	06-05-1997	KEINE		
US 5703194	A	30-12-1997	US	5807977 A	15-09-1998
			CA	2210204 A1	18-07-1996
			EP	0811004 A1	10-12-1997
			JP	11500422 T	12-01-1999
			WO	9621657 A1	18-07-1996
			US	6037483 A	14-03-2000
			US	5668250 A	16-09-1997
			US	6417314 B1	09-07-2002
			US	6380351 B1	30-04-2002
			US	6448368 B1	10-09-2002
			US	5668251 A	16-09-1997
			US	5650483 A	22-07-1997
			US	5654450 A	05-08-1997
			DE	4323307 A1	27-01-1994
			FR	2694297 A1	04-02-1994
			GB	2269816 A ,B	23-02-1994
			JP	3335427 B2	15-10-2002
			JP	6263867 A	20-09-1994
			CA	2100218 A1	11-01-1994
EP 0339862	A	02-11-1989	AU	3339389 A	01-11-1990
			BR	8901966 A	05-12-1989
			EP	0339862 A1	02-11-1989
			JP	2084419 A	26-03-1990
			US	5039739 A	13-08-1991
US 4636545	A	13-01-1987	DE	3407362 A1	29-08-1985
			CA	1228442 A1	20-10-1987
			DE	3560149 D1	04-06-1987
			EP	0156155 A1	02-10-1985
			HU	38662 A2	30-06-1986
			JP	4057687 B	14-09-1992
			JP	60206813 A	18-10-1985

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0204538	A	17-01-2002	US 6465565 B1	15-10-2002
			US 2002026006 A1	28-02-2002
			EP 1297047 A2	02-04-2003
			WO 0204538 A2	17-01-2002
EP 1162220	A	12-12-2001	IT MI20001268 A1	10-12-2001
			EP 1162220 A1	12-12-2001
			JP 2002030294 A	31-01-2002
			US 2002016267 A1	07-02-2002
JP 09118843	A	06-05-1997	NONE	
US 5703194	A	30-12-1997	US 5807977 A	15-09-1998
			CA 2210204 A1	18-07-1996
			EP 0811004 A1	10-12-1997
			JP 11500422 T	12-01-1999
			WO 9621657 A1	18-07-1996
			US 6037483 A	14-03-2000
			US 5668250 A	16-09-1997
			US 6417314 B1	09-07-2002
			US 6380351 B1	30-04-2002
			US 6448368 B1	10-09-2002
			US 5668251 A	16-09-1997
			US 5650483 A	22-07-1997
			US 5654450 A	05-08-1997
			DE 4323307 A1	27-01-1994
			FR 2694297 A1	04-02-1994
			GB 2269816 A , B	23-02-1994
			JP 3335427 B2	15-10-2002
			JP 6263867 A	20-09-1994
			CA 2100218 A1	11-01-1994
EP 0339862	A	02-11-1989	AU 3339389 A	01-11-1990
			BR 8901966 A	05-12-1989
			EP 0339862 A1	02-11-1989
			JP 2084419 A	26-03-1990
			US 5039739 A	13-08-1991
US 4636545	A	13-01-1987	DE 3407362 A1	29-08-1985
			CA 1228442 A1	20-10-1987
			DE 3560149 D1	04-06-1987
			EP 0156155 A1	02-10-1985
			HU 38662 A2	30-06-1986
			JP 4057687 B	14-09-1992
			JP 60206813 A	18-10-1985